

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2001-048994**

(43)Date of publication of application : **20.02.2001**

(51)Int.Cl.

**C08J 5/18**

**B32B 9/00**

**C08J 7/04**

**C08L 23/10**

**C08L 29/04**

(21)Application number : **11-227390**

(71)Applicant : **TORAY IND INC**

(22)Date of filing : **11.08.1999**

(72)Inventor : **HARADA YUTAKA  
TANAKA SHIGERU  
NAGAI ITSUO**

## (54) **GAS BARRIER FILM**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a gas barrier film having gas barrier properties and transparency at a low humidity and a high humidity.

**SOLUTION:** This gas barrier film is a film obtained by forming a coating film comprising inorganic laminar particles and a water-soluble polymer as main constituent components and having d ( $\mu$ m) coating film thickness on at least one side of a thermoplastic resin base. The number of surface projections of the thermoplastic resin base having height Hc ( $\mu$ m) in a range satisfying the formula  $Hc \geq d - 0.1$  is  $< 2,000/\text{mm}^2$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The number of a surface projection of the height  $H_c$  (micrometer) within the limits which are the films in which the paint film of paint film thickness [ which makes a main constituent an inorganic tabular particle and a water soluble polymer on one side ]  $d$  (micrometer) of a thermoplastics base material was formed, at least, and satisfy following the (1) type of this thermoplastics base material is 2 2000 pieces/mm. Gas barrier film characterized by being the following.

$H_c \geq d - 0.1$  (1)

[Claim 2] The gas barrier film according to claim 1 characterized by for center line average-of-roughness-height  $R_a$  of the front face of a thermoplastics base material being 0.01 micrometers or more, and the maximum granularity  $R_t$  being 0.15 micrometers or more.

[Claim 3] The gas barrier film according to claim 1 or 2 characterized by a thermoplastics base material consisting of polypropylene.

[Claim 4] The gas barrier film according to claim 1 to 3 characterized by a water soluble polymer being a polyvinyl alcohol system polymer or its derivative.

[Claim 5] The gas barrier film according to claim 1 to 4 characterized by the paint film thickness of a paint film being less than 1.5 micrometers.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the gas barrier film excellent in the high gas barrier property and the transparency under low humidity and high humidity in more detail about a gas barrier film.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the package fields, such as food and a chemical, if there is invasion of the oxygen from the open air etc., since a mothball will be impossible with deterioration of contents, development of a film with the gas barrier property which can prevent mixing of the open air is performed.

[0003] polymer Engineering and — According to Science, 20 volumes, No. 22, and 1543–1546 pages (December, 1986), there are a polyvinylidene chloride, a polyacrylonitrile, polyvinyl alcohol, etc. as a gas barrier property film developed conventionally. However, since a polyvinylidene chloride contains a chlorine atom and the polyacrylonitrile contains –CN radical, the problem over an environment has arisen in recent years in the case of abandonment. Moreover, since polyvinyl alcohol contains –OH radical, the humidity dependency of gas barrier property will be large, and gas barrier property will fall remarkably in high humidity. In the ethylene–vinylalcohol copolymer which improved the humidity dependency of polyvinyl alcohol, it cannot be said that the gas barrier property in high humidity is still enough.

[0004] On the other hand, the film which vapor–deposited inorganic substances, such as oxidation silicon (JP,53–12953,B etc.) and aluminum oxides (JP,62–179935,A etc.), on the surface of the base material is developed. However, the problem of the difficulty of dealing with it as a film by an adhesive property with the fault to which cost becomes very high since a vacuum evaporatio process joins formation of these films, the lack [ flexibility ] of an inorganic coat, and a base material being bad etc. has arisen.

[0005] Although the films (JP,56–4563,A etc.) which prepared the paint film which becomes a base material from a metallic oxide and polyvinyl alcohol as a means to solve these problems are developed, about the gas barrier property under high humidity, it is not still satisfying level.

[0006] Moreover, the films (a JP,6–93133,A official report, JP,7–41685,A official report, etc.) which have the gas barrier layer which consists of an inorganic stratified compound and a high hydrogen bond nature compound are also known.

[0007] In order to form the above gas barrier layers as a thin paint film at high speed, a \*\* agent needs to be hypoviscosity–ized, but when a wettability surface low base material (for example, polypropylene) is used as a thermoplastics base material, in the \*\* agent of hypoviscosity, many thin parts of the film omission of a paint film or thickness occur according to causes — crawling under coating becomes easy to happen — and gas barrier property falls. This phenomenon appears notably at the time of formation of the thin film in a high speed. Moreover, a paint film front face and the transparency which will not rough–\*\*\* get worse.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As a result of this invention persons' inquiring wholeheartedly, it results in a header and this invention that the film omission of the paint film at

the time of thin film formation at a high speed can form a uniform gas barrier paint film by specifying the projection height of a thermoplastics base material front face since it originates in projection distribution of a base material.

[0009] That is, the technical problem of this invention is to offer the gas barrier film excellent in the high gas barrier property and the transparency under low humidity and high humidity.

[0010]

[Means for Solving the Problem] For the gas barrier film apply to this invention in order to attain the above-mentioned technical problem, the number of a surface projection of the height  $H_c$  (micrometer) within the limits which be the films in which the paint film of paint film thickness [ which make a main constituent an inorganic tabular particle and a water soluble polymer on one side ]  $d$  (micrometer) of a thermoplastics base material be formed, at least, and satisfy following the (1) type of this thermoplastics base material be 2 2000 pieces/mm. It be characterize by be the following.

$H_c \geq d - 0.1$  (1)

[0011]

[Embodiment of the Invention] Below, this invention is explained with the gestalt of desirable operation at a detail. The number of a surface projection of the surface projection height  $H_c$  (micrometer) within the limits which satisfy following the (1) type of a thermoplastics base material in this invention is 2 2000 pieces/mm. It is required to be the following. The projection number is 2 1500 pieces/mm preferably. It is the following.

$H_c \geq d - 0.1$  (1)

[0012] The projection number is 2 2000 pieces/mm. If the above thermoplastics base material front face is coated with a \*\* agent, since the projection part is used as a nucleus, crawling of a \*\* agent occurs, the film omission of a paint film occurs or a part with thin paint film thickness is made, gas barrier property will fall. Moreover, the granularity on the front face of a paint film becomes large, and transparency also gets worse. It is this projection number 2000 pieces/mm 2 In order to make it the following, when polypropylene is used as the approach which does not add lubricant at all and the lubricant which is mono dispersion and is hard to condense in a thermoplastics base material, for example, thermoplastics, the approach of adding bridge formation organic particles, such as a bridge formation polymethylmethacrylate particle and a bridge formation polystyrene particle, a bridge formation silicone particle, and a true ball silica to a thermoplastics base material etc. is used preferably. 0.01–10 micrometers is 0.02–5 micrometers still more preferably preferably as mean particle diameter. In addition, mean particle diameter is particle diameter for which took the 10000 to 100000 times as many photograph as this using the transparency mold microscope etc., and it asked with the number average.

[0013] Moreover, in this invention, it is more desirable, 0.02 micrometers or more and the maximum granularity  $R_t$  are desirable, and 0.01 micrometers or more of 0.15 micrometers or more of surface roughness  $R_a$  of this thermoplastics base material are 0.2 micrometers or more more preferably.  $R_a$  is the distance of the center line average of roughness height, the crest of the max [  $R_t$  ] of a surface roughness curve, and the deepest trough. if  $R_a$  is less than 0.01 micrometers and  $R_t$  is less than 0.15 micrometers — the rolling-up nature of the film after the time of paint film formation, and formation — bad — becoming — a paint film — it can delete — etc. — it generates, and gas barrier property gets worse or transparency gets worse. In addition, the detail of Parameters  $R_a$  and  $R_t$  is shown in Jiro Nara work ("the measuring method and appraisal method" (the united engineering center, 1983) of surface roughness) etc.

[0014] As for the thermoplastics base material in this invention, various kinds of thermoplastics films with which it is generally marketed if [ above-mentioned ] the surface projection number is within the limits are used. Although not limited especially, as a typical thing Polyolefines, such as polyethylene and polypropylene, Polyester, such as polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, polyethylene -2, and 6-naphthalate, Polyamides, such as nylon 6 and Nylon 12, a polyvinyl chloride, an ethylene-vinyl acetate copolymer, or its saponification object, Polystyrene, a polycarbonate, polysulfone, polyphenylene oxide, These copolymers, such as polyphenylene sulfide, aromatic polyamide, polyimide, polyamidoimide, a cellulose, cellulose acetate, a polyvinylidene chloride, a polyacrylonitrile, and polyvinyl alcohol, are mentioned. From viewpoints,

such as cost performance, transparency, and gas barrier property, polyolefines, such as polyester, such as polyethylene terephthalate, polyethylene, and polypropylene, are desirable, polyolefines, such as polyethylene and polypropylene, are still more desirable, and especially polypropylene is desirable.

[0015] the case where polypropylene is used as a thermoplastics base material — atomic ratio N /C value of the nitrogen and carbon of a paint film side side front face — 0.001 to 0.1 — more — desirable — 0.0015 to 0.08 — since adhesion improves especially that it is 0.002–0.05 preferably, it is desirable. N/C value can be calculated by X-ray photoelectron spectroscopy (ESCA). In order to calculate the value of N/C of the film in which the paint film was formed, a paint film may be removed by hot water processing, sputtering, etc., and the spectrum on this front face of a base material may be measured. Moreover, the presentation distribution to the depth direction may be measured using a secondary ion mass spectrometer (SIMS).

[0016] In order to make N/C value into within the limits of the above, it is attained by performing plasma treatment in the inside of rarefied gas to the base material front face in front of the paint film stratification under corona discharge treatment or reduced pressure. The ambient atmosphere at the time of corona discharge treatment has the desirable mixed gas of nitrogen gas (an oxygen density is less than [ 3vol% ]), carbon dioxide gas, or nitrogen/carbon dioxide gas, and is still more desirable. [ of the mixed gas (volume ratio = 95 /5 – 50/50) of nitrogen/carbon dioxide gas ] Moreover, plasma treatment is processed, making it shape[ of glow ]-discharge towards the front face of a film from the electrode which impressed the high voltage while introducing a small amount of argon, helium, carbon dioxide gas, etc. in the container of the degree of vacuum of about 10 – 2Pa. At this time, carbon dioxide gas is desirable in respect of a treatment effect and economical efficiency. Although processing reinforcement is computed from electrical-potential-difference x current/(electrode width-of-face x film travel speed) (W-min/m<sup>2</sup>), 5–400 are desirable, 10–200 are more desirable, and 20–100 are still more desirable. Moreover, it is desirable when it stabilizes gas barrier property that the rate of a heat shrink in 120 degrees C of the film which carried out paint film formation is 1% or less.

[0017] As long as the surface projection number is above-mentioned within the limits, the inorganic or organic particle may be included in this thermoplastics base material. For example, they are bridge formation organic particles, such as talc, a kaolin, a calcium carbonate, titanium oxide, a calcium fluoride, lithium fluoride, an alumina, a condensation silica, a true ball silica, a barium sulfate, a zirconia, a mica, calcium phosphate, a bridge formation polymethylmethacrylate particle, and a bridge formation polystyrene particle, a bridge formation silicone particle, etc. In order to make the projection number of the projection height of Hc into said within the limits, it is desirable to use bridge formation organic particles, such as a true ball silica, a bridge formation polymethylmethacrylate particle, and a bridge formation polystyrene particle, a bridge formation silicone particle, and a true ball silica.

[0018] Moreover, various kinds of additives may be contained in the thermoplastics base material. For example, they are an anti-oxidant, a weathering agent, a thermoset stabilizer, a crystalline-germ agent, an ultraviolet ray absorbent, a coloring agent, an antistatic agent, an antiblocking agent, etc.

[0019] Although any of un-extending, uniaxial stretching, and biaxial stretching are sufficient as these thermoplastics base materials, especially its thing by which biaxial stretching was carried out from a viewpoint of dimensional stability and a mechanical characteristic is desirable.

[0020] Furthermore, the transparent thing of these thermoplastics base materials is desirable. 40% or more has desirable light transmission, and 60% or more is still more desirable. Although especially the thickness of a thermoplastics base material is not limited, its 2–1000 micrometers are desirable.

[0021] The water soluble polymer in this invention is a macromolecule in which the dissolution or differential powder is completely possible in water in ordinary temperature. For example, a polyvinyl alcohol system polymer or its derivative, cull BOCHISHI methyl cellulose, Cellulosics, such as hydroxyethyl cellulose, oxidation starch, Starch, such as etherification starch and a dextrin, a polyvinyl pyrrolidone, Vinyl system polymers, such as copolymerized polyester containing polar groups, such as sulfoisophtharate, polyhydroxyethyl methacrylate, or its

copolymer, A functional-groups denaturation polymer, such as a carboxyl group of an acrylic giant molecule, an urethane system giant molecule, ether system giant molecules, or these various polymers, an amino group, and a methylol radical, etc. is mentioned. It is a polyvinyl alcohol system polymer or its derivative preferably, and the polyvinyl alcohol beyond 80 mol % and a vinyl alcohol unit are copolymerization polyvinyl alcohol beyond 60 mol % whenever [ saponification ] especially preferably. As for the polymerization degree of a polyvinyl alcohol system polymer or its derivative, 1500 or less are desirable, 1200 or less are still more desirable, and 1000 especially or less are desirable.

[0022] The inorganic tabular particle in this invention is an inorganic particle which an ultra-thin unit crystal layer laps and forms one tabular particle, and swelling and the thing which carries out a cleavage are desirable to a solvent. The clay compound which has the bloating tendency to a solvent also especially in these is used preferably. The layer which the clay compound with the bloating tendency to the solvent in this invention is a clay compound which has coordination, and absorption and the property to swell for water between ultra-thin unit crystal layers, and  $\text{Si}^{4+}$  generally configures to  $\text{O}^{2-}$ , and constitutes tetrahedron structure, The layer which aluminum $^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Li}^{+}$ , etc. configure to  $\text{O}^{2-}$  and  $\text{OH}^{-}$ , and constitutes 8 face piece structures was joined together and piled up by 1 to 1 or 2 to 1, and the layer structure was constituted, and it may be a natural thing or could be compounded. As a typical thing, a montmorillonite, beidellite, saponite, hectorite, a kaolinite, halloysite, a vermiculite, dickite, nacrite, antigorite, pyrophyllite, margarite, talc, a TETORASHI lyric mica, a muscovite, phlogopite, chlorite, etc. are mentioned. The montmorillonite, the beidellite, hectorite, and saponite which are called especially the smectite group are used preferably. Although especially the particle diameter of an inorganic tabular particle is not limited, 50nm or more is desirable and 100nm or more is more desirable.

[0023] Furthermore, in this invention, the cross linking agent may be included in the paint film. A mixing ratio is 0.05 – 8 % of the weight preferably 0.01 to 10% of the weight to a paint film constituent. Although it will not be limited as a cross linking agent used especially if it has a water soluble polymer and reactivity, an epoxy system cross linking agent, an isocyanate system cross linking agent, a melamine system cross linking agent, an oxazoline system cross linking agent, a silane coupling agent, etc. are used.

[0024] In this invention, from a viewpoint of gas barrier property, the mixed ratio of an inorganic tabular particle / water solubility, or a water-dispersion polymer has desirable within the limits of 1 / 99 – 70/30 at a weight ratio, and its within the limits of 5 / 95 – 60/40 is more desirable.

[0025] Although especially the thickness of this paint film in this invention is not limited, from a viewpoint of a gas barrier film, 0.1–5 micrometers is desirable and 0.2–3 micrometers is more desirable.

[0026] Moreover, this invention is a film which uses a main constituent as a paint film for an inorganic tabular particle and a water soluble polymer, and a main constituent shows that an inorganic tabular particle and a water soluble polymer are 70 % of the weight or more to a paint film configuration all component. As long as it is within the limits which does not spoil gas barrier property and transparency, various kinds of additives may be included 30 or less % of the weight. As these various kinds of additives, they are an antioxidant, a weathering agent, a thermostabilizer, lubricant, a crystalline-nucleus agent, an ultraviolet ray absorbent, a coloring agent, etc. Moreover, as long as it is extent which does not spoil transparency and gas barrier property, the inorganic or organic particle may be contained 20 or less % of the weight. For example, they are a calcium carbonate, titanium oxide, oxidization silicon, a calcium fluoride, lithium fluoride, an alumina, a barium sulfate, a zirconia, calcium phosphate, a bridge formation polystyrene system particle, etc.

[0027] Furthermore, in order to raise the interactions between tabular particle-polymers, between polymers, between tabular particles, etc. when making this paint film form, the metal salt more than divalent, a catalyst component, etc. may be added. Since moisture resistance will improve if the acetate which has calcium, magnesium, an aluminum element, etc., a sulfate, or a nitrate is used, it is desirable. As the amount, it is about 1–10000 ppm to a paint film.

[0028] In this invention, the layer which consists of a metal and/or a metallic oxide may be

prepared on this paint film.

[0029] Moreover, the support layer by the well-known anchoring agent may be prepared between a thermoplastics base material and a paint film if needed. Although especially the thickness of a support layer is not limited, the viewpoint of productivity to 0.1–1 micrometer is desirable.

[0030] Next, although the typical manufacture approach of the gas barrier film of this invention is described, it is not limited below. First, a base material film is produced by the well-known approach. the shape of for example, a slit after preparing the resin used as a raw material in the case of polypropylene, supplying it to an extruder with various additives, such as lubricant, fusing at the temperature of 230–280 degrees C and passing through a barrier filter — it extrudes from a mouthpiece. This is twisted around a metal drum, and the shape of a sheet carries out cooling solidification, and it considers as an unstretched film. In this case, as for the temperature of the metal drum for cooling, it is desirable to consider as 30–70 degrees C, and to crystallize a film. Biaxial stretching of this unstretched film is carried out, and it carries out biaxial orientation. A biaxial-stretching method or a coincidence biaxial-stretching method can be serially used for the extension approach, and it is especially desirable serially in respect of dampproofing. [ of a biaxial-stretching method ] Serially, as a biaxial-stretching method, after heating an unstretched film in temperature of 115–145 degrees C first, extending four to 7 times to a longitudinal direction, leading after cooling and in a tenter type drawing machine, heating in temperature of 140–165 degrees C and extending 5 to 10 times crosswise, it is obtained by cooling, after carrying out relaxation heat treatment at the temperature of 155–170 degrees C.

[0031] although especially the approach of form a paint film on a thermoplastics base material be limit but the extrusion laminate method and a melt coating method may be use , it be the point which can carry out a thin film coat at high speed , and it be suitable a gravure coat , a reverse coat , a spray coat , a kiss coat , a comma coat , a die coat , a knife coat , the Ayr knife coat , or to carry out the meta-ring bar coat of the distributed solution which made various solvents distribute the constituent of a paint film . The thermoplastics base material may perform corona discharge treatment under the mixed gas of nitrogen/carbon dioxide gas, and other ambient atmospheres, plasma treatment under reduced pressure, flame treatment, ultraviolet treatment, etc. before spreading among well-known adhesion promotion processing, for example, air, and nitrogen gas. Of course, support processing may be performed using well-known support processing agents, such as urethane resin, an epoxy resin, and polyethyleneimine.

[0032] Especially the desiccation approach of a paint film is not limited, but can use a hot calender roll contact process, thermal contact processes (air, oil, etc.), the heating method by infrared rays, a microwave heating method, etc. It is desirable that desiccation of a paint film is performed from a viewpoint of gas barrier property within the limits of 60 degrees C – 160 degrees C, and it is 3 – 30 seconds preferably for 1 to 60 seconds as time amount of desiccation.

[0033] The \*\* agent containing the constituent of a paint film has the desirable solution which the inorganic tabular particle distributed or swelled in the solvent at homogeneity, and the water soluble polymer dissolved or distributed to homogeneity. As a solvent, water or water /lower alcohol mixed solution is used. It becomes possible to dry for a short time, if water /lower alcohol mixed solution is used. Lower alcohol is an alcoholic compound which has the aliphatic series radical of the straight chain of carbon numbers 1–3, or branched chain, for example, a methanol, ethanol, n-, or ISO-propanol is used preferably. Moreover, as for the mixed ratio of water/lower alcohol, 100 /0 – 20/80 are desirable at a weight ratio, and 99 /1 – 50/50 are still more desirable. If a mixed ratio is smaller than 20/80, the dispersibility in the inside of the solvent of a paint film constituent will get worse.

[0034] Moreover, in order to give the spreading nature to a film, as long as it is within the limits by which the stability of a distributed solution is maintained, other water-soluble organic compounds may be contained as the 3rd component in the mixed solvent. As the water-soluble above-mentioned organic compound, ketones, such as ester, such as ether, such as polyhydric alcohol, such as glycol derivatives, such as glycols, such as alcohols, such as a methanol, ethanol, n-, or ISO-propanol, ethylene glycol, and propylene glycol, methyl cellosolve, ethylcellosolve, and n-butyl Cellosolve, a glycerol, and waxes, and dioxane, and ethyl acetate, and

a methyl ethyl ketone, are mentioned. Moreover, as for pH of a distributed solution, 2-11 are desirable from the field of the stability of a solution.

[0035] Although the approach of mixing with the solution which made homogeneity dissolve water solubility or a water-dispersion polymer in a solvent after making a solvent distribute a tabular particle to homogeneity although especially the adjustment approach of this \*\* agent is not limited etc. is used effectively, it is desirable that water solubility or the water-dispersion polymer, and the tabular particle are distributing to homogeneity extremely in a \*\* agent.

[0036] Since especially the inorganic tabular particle may be secondarily condensed in dispersion-liquid liquid, after making a solvent distribute a tabular particle, the method of performing mechanical compulsive distributed processing using equipments, such as the homomixer which shearing force and shearing stress require, a jet agitator, a ball mill, a kneader, a sand mill, and 3 rolls, is used preferably. For example, after making water distribute a tabular particle to homogeneity by several% of the weight of concentration, a homomixer etc. is used, distributed processing is performed, after mixing with the polymer water solution which concentration was made to distribute in water several% of the weight at homogeneity, distributed processing is performed again, and the method of adding lower alcohol and water and adjusting concentration etc. is used preferably. Furthermore, this \*\* agent may be made to contain a cross linking agent, a particle, etc.

[0037] The [evaluation approach of a property] The evaluation approach of a property used in this invention is as follows.

(1) Gas barrier property ASTM under low humidity According to D-3985, oxygen permeability was measured using oxygen transmissometry equipment (modern control company make, OX-TRAN 2/20). Measuring conditions are the temperature of 23 degrees C, and 0% of relative humidity RH.

[0038] (2) Oxygen permeability was measured by the gas barrier property above-mentioned approach under high humidity. Measuring conditions are the temperature of 23 degrees C, and 85% of relative humidity RH.

[0039] (3) According to transparency JIS-K-6714-58, Hayes measured with the SEP-H-2 system turbidity meter (Japanese precision optical company make) was used. Transparency made 0 and 12% or less 0, and made [ 8% or less ] \*\* and more than it x for 20% or less.

[0040] (4) Using a paint film thickness transmission electron microscope (the Hitachi, Ltd. make, H-600 mold), a film cross section is observed with the acceleration voltage of 100kV, observe a film cross section by ultrathin sectioning, catch the interface, and ask for spreading thickness. 100,000 times are suitable for a scale factor from 10,000 times.

[0041] (5) It measured using the three-dimension [ by surface projection number Kosaka Laboratory ] detailed profile and form tester (ET-30HK), and the number of the projection height beyond (paint film thickness)-0.1micrometer was converted into per unit area, and was computed. The Measuring condition is as follows and was made into the value with the average of 20 measurement.

Sensing-pin tip radius: 2-micrometer sensing-pin load : 16mg measurement area : 0.3mm two cut-offs : 0.25mm [0042] (6) It measured by surface roughness Ra and the same approach as maximum granularity Rt \*\*\*, and considered as the value with the average of 20 measurement. [0043]

[Example] Water /isopropyl alcohol (henceforth, IPA) mixed solvent (weight ratios 95/5) was made to distribute a montmorillonite (the Kunimine Industries make, KUNIPIA - G) as an example 1 inorganic tabular particle, so that it may become 3% of the weight (A liquid). Water /IPA mixed solvent (weight ratios 95/5) was made to distribute the polyvinyl alcohol (for it to omit Following PVA) of a 98-mol % and a degree of polymerization 500 whenever [ saponification ], as a water soluble polymer, so that it may become 3% of the weight (B liquid). A liquid and B liquid were mixed to 50/50 by the weight ratio, and the \*\* agent of 3 % of the weight of solid content concentration was prepared. Using the biaxial extension polypropylene film (a surface characteristic is shown in Table 1) with a thickness of 20 micrometers which carried out corona discharge treatment (inside of carbon dioxide gas /nitrogen mixed gas (volume ratio 83:17), processing on-the-strength =60 W-min/m<sup>2</sup>) as thermoplastics equipments, this \*\* agent was led



to the processing side after spreading and in the hot-air-drying type dryer in the reverse coating machine (a part for 20m/in coating rate), under low tension, it dried for 10 seconds and 120 degrees C of films were rolled round. The spreading thickness of the obtained film was 0.6 micrometers. The property of a thermoplastics base material and the obtained film is shown in Table 1. The film which is excellent in the gas barrier property under low humidity and high humidity and especially transparency was obtained.

[0044] As an example 2 thermoplastics base material, the film was obtained like the example 1 using the biaxial extension polypropylene film (a surface characteristic is shown in Table 1) with a thickness of 20 micrometers which carried out corona discharge treatment (inside of carbon dioxide gas /nitrogen mixed gas (volume ratio 83:17), processing on-the-strength =60 W-min/m<sup>2</sup>) except having set paint film thickness to 0.5 micrometers. The property of the obtained film is shown in Table 1. The film which is excellent in the gas barrier property under low humidity and high humidity and transparency was obtained.

[0045] As an example 3 thermoplastics base material, the film was obtained like the example 1 using the biaxial extension polypropylene film (a surface characteristic is shown in Table 1) with a thickness of 20 micrometers which carried out corona discharge treatment (inside of atmospheric air, processing on-the-strength =60 W-min/m<sup>2</sup>) except having set paint film thickness to 0.5 micrometers. The property of the obtained film is shown in Table 1. The film which is excellent in the gas barrier property under low humidity and high humidity and transparency was obtained.

[0046] The film was obtained like the example 1 except having set paint film thickness to 0.4 micrometers, using biaxial extension polyester film (a surface characteristic being shown in Table 1) with a thickness of 12 micrometers as an example 4 thermoplastics base material. The property of the obtained film is shown in Table 1. The film which is excellent in the gas barrier property under low humidity and high humidity and transparency was obtained.

[0047] The sample was obtained like the example 1 except having carried out coating to the front face which coated 0.2 micrometers (the Takeda Chemical, Ltd. make, bamboo rack) of example 5 polyurethane system anchoring agents, and having set paint film thickness to 0.5 micrometers. The film which is excellent in the gas barrier property under low humidity and high humidity and especially transparency was obtained.

[0048] As an example 6 thermoplastics base material, the film was obtained like the example 1 using the biaxial extension polypropylene film (a surface characteristic is shown in Table 1) with a thickness of 20 micrometers which carried out corona discharge treatment (inside of atmospheric air, processing on-the-strength =60 W-min/m<sup>2</sup>) except having set paint film thickness to 0.5 micrometers. The property of the obtained film is shown in Table 1. The film which is excellent in the gas barrier property under low humidity and transparency was obtained.

[0049] Not using the example of comparison 1 tabular particle, the film was obtained like the example 1 except having set paint film thickness to 0.5 micrometers. It turned out that gas barrier property and transparency are inferior in the film obtained so that clearly from Table 1.

[0050] Although coating was carried out like the example 1 except having used the biaxial extension polypropylene film (a surface characteristic being shown in Table 1) with a thickness of 17 micrometers which carried out corona discharge treatment (inside of atmospheric air, processing on-the-strength =60 W-min/m<sup>2</sup>) as an example of comparison 2 thermoplastics base material, crawling of a \*\* agent was not able to form many paint films.

[0051] Although coating was carried out like the example 1 as an example of comparison 3 thermoplastics base material using the biaxial extension polypropylene film (a surface characteristic is shown in Table 1) with a thickness of 20 micrometers which carried out corona discharge treatment (inside of carbon dioxide gas /nitrogen mixed gas (volume ratio 83:17), processing on-the-strength =60 W-min/m<sup>2</sup>) except having set paint film thickness to 0.5 micrometers, crawling of a \*\* agent started and many film omissions of a paint film occurred. It turned out that the film obtained so that clearly from Table 1 is inferior to the gas barrier property under low humidity, and transparency, and the gas barrier property under high humidity is greatly inferior.

[0052]

[Table 1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
塗膜厚さ d ( $\mu\text{m}$ )	0.6	0.5	0.5	0.4	0.5	0.5
Hc ( $\mu\text{m}$ )	0.5	0.4	0.4	0.3	0.4	0.4
突起個数 (個/ $\text{mm}^2$ )	10	200	910	1	410	1600
Ra ( $\mu\text{m}$ )	0.03	0.03	0.04	0.01	0.04	0.05
Rt ( $\mu\text{m}$ )	0.3	0.9	1.5	0.15	1.5	1.6
低湿度のガスバリア性 ( $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa}$ )	6	8	9	12	8	19
高湿度のガスバリア性 ( $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa}$ )	96	120	135	260	110	510
透明性	◎	◎	○	○	◎	○

[0053]

[Table 2]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
塗膜厚さ d ( $\mu\text{m}$ )	0.5	0.5	0.5
Hc ( $\mu\text{m}$ )	0.4	0.4	0.4
突起個数 (個/ $\text{mm}^2$ )	10	4000	2200
Ra ( $\mu\text{m}$ )	0.03	0.2	0.05
Rt ( $\mu\text{m}$ )	0.3	4	1.8
低湿度のガスバリア性 ( $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa}$ )	5	$\geq 5000$	30
高湿度のガスバリア性 ( $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa}$ )	1300	$\geq 5000$	1150
透明性	◎	—	△

[0054]

[Effect of the Invention] It not only excels in the gas barrier property under low humidity, but since it excels also in the gas barrier property and transparency under high humidity, it can use the film obtained by this invention as reliable wrapping.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-48994

(P2001-48994A)

(43) 公開日 平成13年2月20日 (2001.2.20)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 8 J 5/18	C E S	C 0 8 J 5/18	C E S 4 F 0 0 6
B 3 2 B 9/00		B 3 2 B 9/00	A 4 F 0 7 1
C 0 8 J 7/04	C E X	C 0 8 J 7/04	C E X P 4 F 1 0 0
C 0 8 L 23/10		C 0 8 L 23/10	4 J 0 0 2
29/04		29/04	A
審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 7 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-227390

(22) 出願日 平成11年8月11日 (1999.8.11)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 原田 裕

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 田中 茂

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(74) 代理人 100091384

弁理士 伴 俊光

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスバリアフィルム

(57) 【要約】

【課題】 低湿度下、高湿度下でのガスバリア性及び透明性を保有するガスバリアフィルムを提供する。

【解決手段】 熱可塑性樹脂基材の少なくとも片面上に無機板状粒子及び水溶性高分子を主たる構成成分とする\*

$$Hc \geq d - 0.1$$

\* 塗膜厚さ  $d$  ( $\mu m$ ) の塗膜を形成したフィルムであって、該熱可塑性樹脂基材の下記 (1) 式を満足する範囲内の高さ  $Hc$  ( $\mu m$ ) の表面突起の個数が  $2000$  個/ $mm^2$  未満であることを特徴とするガスバリアフィルム。

(1)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂基材の少なくとも片面上に無機板状粒子及び水溶性高分子を主たる構成成分とする塗膜厚さ  $d$  ( $\mu\text{m}$ ) の塗膜を形成したフィルムであつ \*

$$Hc \geq d - 0.1$$

【請求項2】 熱可塑性樹脂基材の表面の中心線平均粗さ  $Ra$  が  $0.01 \mu\text{m}$  以上で、かつ最大粗さ  $Rt$  が  $0.15 \mu\text{m}$  以上であることを特徴とする、請求項1に記載のガスバリアフィルム。

【請求項3】 熱可塑性樹脂基材がポリプロピレンからなることを特徴とする、請求項1または2に記載のガスバリアフィルム。

【請求項4】 水溶性高分子がポリビニルアルコール系重合体またはその誘導体であることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載のガスバリアフィルム。

【請求項5】 塗膜の塗膜厚さが  $1.5 \mu\text{m}$  未満であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載のガスバリアフィルム。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガスバリアフィルムに関するものであり、さらに詳しくは低湿度下及び高湿度下での高いガスバリア性及び透明性に優れたガスバリアフィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】食品や薬品などの包装分野では、外気からの酸素などの侵入があると内容物の変質によって長期保存ができないことから、外気の混入を防ぐことができるガスバリア性をもったフィルムの開発が行われている。

【0003】ポリマー エンジニアリング アンド サイエンス、20巻、22号、1543～1546頁（1986年12月）によると、従来より開発されたガスバリア性フィルムとしては、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコールなどがある。しかし、ポリ塩化ビニリデンは塩素原子、ポリアクリロニトリルは  $-\text{CN}$  基を含有しているため、廃棄の際に環境に対する問題が近年持ち上がっている。また、ポリビニルアルコールは  $-\text{OH}$  基を含有しているため、ガスバリア性の湿度依存性が大きく、高湿度ではガスバリア性が著しく低下してしまう。ポリビニルアルコールの湿度依存性を改良したエチレンービニルアルコール共重合体においても、高湿度でのガスバリア性はまだ十分とは言えない。

【0004】一方、酸化珪素（特公昭53-12953号公報等）や酸化アルミニウム（特開昭62-179935号公報等）などの無機物を基材の表面に蒸着したフ※

$$Hc \geq d - 0.1$$

【0011】

【発明の実施の形態】以下に、本発明について、望まし

\* て、該熱可塑性樹脂基材の下記（1）式を満足する範囲内の高さ  $Hc$  ( $\mu\text{m}$ ) の表面突起の個数が  $2000$  個/ $\text{mm}^2$  未満であることを特徴とするガスバリアフィルム。

（1）

※ ィルムが開発されている。しかし、これらのフィルムの形成には蒸着過程が加わるのでコストが非常に高くなる欠点や、無機被膜の可とう性の無さ、基材との接着性が悪い等によるフィルムとしての取り扱いにくさの問題が生じている。

【0005】これらの問題を解決する手段として、基材に金属酸化物及びポリビニルアルコールからなる塗膜を設けたフィルム（特開昭56-4563号公報等）が開発されているが、高湿度下でのガスバリア性に関してはまだ満足のいくレベルではない。

【0006】また、無機層状化合物及び高水素結合性化合物からなるガスバリア層を有するフィルム（特開平6-93133公報、特開平7-41685公報等）も知られている。

20 【0007】上記のようなガスバリア層を高速で薄い塗膜として形成するためには塗剤の低粘度化が必要であるが、熱可塑性樹脂基材として表面の濡れ性の低い基材（例えば、ポリプロピレン）を用いた場合、低粘度の塗剤ではコーティング中のはじきが起こりやすくなる等の原因により塗膜の膜抜けや膜厚の薄い部分が多数発生し、ガスバリア性が低下する。この現象は、高速での薄膜の形成時に顕著に現れる。また、塗膜表面も粗れてしまい透明性も悪化する。

【0008】

30 【発明が解決しようとする課題】本発明者らは鋭意検討した結果、高速での薄膜形成時における塗膜の膜抜けは基材の突起分布に起因しているため熱可塑性樹脂基材表面の突起高さを規定することにより、均一なガスバリア塗膜を形成できることを見出し、本発明に至ったものである。

【0009】すなわち本発明の課題は、低湿度下及び高湿度下での高いガスバリア性及び透明性に優れたガスバリアフィルムを提供することにある。

【0010】

40 【課題を解決するための手段】上記課題を達成するために、本発明に係るガスバリアフィルムは、熱可塑性樹脂基材の少なくとも片面上に無機板状粒子及び水溶性高分子を主たる構成成分とする塗膜厚さ  $d$  ( $\mu\text{m}$ ) の塗膜を形成したフィルムであつて、該熱可塑性樹脂基材の下記（1）式を満足する範囲内の高さ  $Hc$  ( $\mu\text{m}$ ) の表面突起の個数が  $2000$  個/ $\text{mm}^2$  未満であることを特徴とするものからなる。

（1）

い実施の形態とともに詳細に説明する。本発明においては、熱可塑性樹脂基材の下記（1）式を満足する範囲内

の表面突起高さ  $H_c$  ( $\mu\text{m}$ ) の表面突起の個数が  $2000$  個/ $\text{mm}^2$  未満であることが必要である。突起個数は\*

$$H_c \geq d - 0.1$$

【0012】突起個数が  $2000$  個/ $\text{mm}^2$  以上の熱可塑性樹脂基材表面に塗剤をコーティングすると、その突起部分を核にして塗剤のはじきが発生し塗膜の膜抜けが発生したり、塗膜厚さの薄い部分ができってしまうためにガスバリア性が低下する。また、塗膜表面の粗さが大きくなり透明性も悪化する。該突起個数を  $2000$  個/ $\text{mm}^2$  未満にするためには、滑剤を全く添加しない方法、  
10 単分散であって熱可塑性樹脂基材中で凝集しにくい滑剤、例えば、熱可塑性樹脂としてポリプロピレンが用いられる場合には架橋ポリメチルメタクリレート粒子、架橋ポリスチレン粒子等の架橋有機粒子、架橋シリコーン粒子、真球シリカを熱可塑性樹脂基材に添加する方法等が好ましく用いられる。平均粒子径としては好ましくは  $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは  $0.02 \sim 5 \mu\text{m}$  である。なお、平均粒子径は透過型顕微鏡などを用いて  $10000 \sim 100000$  倍の写真を撮影し、数平均により求めた粒子径である。

【0013】また本発明においては、該熱可塑性樹脂基材の表面粗さ  $R_a$  は好ましくは  $0.01 \mu\text{m}$  以上、より好ましくは  $0.02 \mu\text{m}$  以上、かつ最大粗さ  $R_t$  は好ましくは  $0.15 \mu\text{m}$  以上、より好ましくは  $0.2 \mu\text{m}$  以上である。 $R_a$  は中心線平均粗さ、 $R_t$  は表面粗さ曲線の最大の山と最深の谷との距離である。 $R_a$  が  $0.01 \mu\text{m}$  未満、もしくは  $R_t$  が  $0.15 \mu\text{m}$  未満であれば、塗膜形成時及び形成後のフィルムの巻き取り性が悪くなり、塗膜のけずれ等が発生し、ガスバリア性が悪化したり、透明性が悪化する。なお、パラメータ  $R_a$ 、 $R_t$  の  
20 詳細は奈良治朗著「表面粗さの測定法・評価法」(総合技術センター、1983)等に示されている。

【0014】本発明における熱可塑性樹脂基材は、表面の突起個数が上記範囲内であれば、一般に市販されている各種の熱可塑性樹脂フィルムが用いられる。特に限定されないが代表的なものとして、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート等のポリエステル、ナイロン6、ナイロン12などのポリアミド、ポリ塩化ビニル、エチレン酢酸ビニル共重合体またはそのけん化物、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリフェニレンサルファイド、芳香族ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、セルロース、酢酸セルロース、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコールなど、およびこれらの共重合体が挙げられる。コストパフォーマンス、透明性、ガスバリア性等の観点から、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンが好ましく、ポリエチレン、  
50

\*好ましくは  $1500$  個/ $\text{mm}^2$  未満である。

# (1)

ポリプロピレンなどのポリオレフィンがさらに好ましく、ポリプロピレンが特に好ましい。

【0015】熱可塑性樹脂基材としてポリプロピレンが用いられる場合には、塗膜面側表面の窒素と炭素の原子数比  $N/C$  値が  $0.001 \sim 0.1$ 、より好ましくは  $0.0015 \sim 0.08$ 、特に好ましくは  $0.002 \sim 0.05$  であると密着性が向上するので好ましい。 $N/C$  値は、X線光電子分光法 (ESCA) によって求めることができる。塗膜を形成したフィルムの  $N/C$  の値を求めるには、熱水処理やスパッタリング等で塗膜を除去し該基材表面のスペクトルを測定してもよい。また、2次イオン質量分析計 (SIMS) を用いて深さ方向への組成分布を測定してもよい。

【0016】 $N/C$  値を上記の範囲内とするには、塗膜層形成前の基材表面にコロナ放電処理あるいは減圧下において希薄ガス中でのプラズマ処理を施すことで達成される。コロナ放電処理時の雰囲気は窒素ガス(酸素濃度が  $3 \text{ vol} \%$  以下)、炭酸ガスあるいは窒素/炭酸ガスの混合ガスが好ましく、窒素/炭酸ガスの混合ガス(体積比  $= 95/5 \sim 50/50$ ) がさらに好ましい。また、プラズマ処理は  $10^{-2} \text{ Pa}$  程度の真空度の容器内に少量のアルゴン、ヘリウム、炭酸ガスなどを導入しながら高電圧を印加した電極からフィルムの表面に向けてグロー状放電させながら処理する。この時、処理効果及び経済性の点で炭酸ガスが好ましい。処理強度は、電圧  $\times$  電流 / (電極幅  $\times$  フィルム走行速度) ( $\text{W} \cdot \text{min} / \text{m}^2$ ) から算出するが、 $5 \sim 400$  が好ましく、 $10 \sim 200$  がより好ましく、 $20 \sim 100$  がさらに好ましい。また、塗膜形成したフィルムの  $120^\circ\text{C}$  における熱収縮率が  $1\%$  以下であることがガスバリア性を安定させる上で好ましい。

【0017】該熱可塑性樹脂基材には、表面突起個数が上述の範囲内であれば、無機または有機の粒子を含んでもよい。例えば、タルク、カオリン、炭酸カルシウム、酸化チタン、フッ化カルシウム、フッ化リチウム、アルミナ、凝集シリカ、真球シリカ、硫酸バリウム、ジルコニア、マイカ、リン酸カルシウム、架橋ポリメチルメタクリレート粒子、架橋ポリスチレン粒子等の架橋有機粒子、架橋シリコーン粒子などである。 $H_c$  の突起高さの突起個数を前記範囲内にするためには真球シリカ、架橋ポリメチルメタクリレート粒子、架橋ポリスチレン粒子等の架橋有機粒子、架橋シリコーン粒子、真球シリカを用いることが好ましい。

【0018】また熱可塑性樹脂基材には、各種の添加剤が含まれていてもよい。例えば、酸化防止剤、耐候剤、熱安定剤、結晶核剤、紫外線吸収剤、着色剤、帯電防止剤、ブロッキング防止剤等である。

【0019】これらの熱可塑性樹脂基材は、未延伸、一軸延伸、二軸延伸のいずれでもよいが、寸法安定性および機械特性の観点から、二軸延伸されたものが特に好ましい。

【0020】さらに、これらの熱可塑性樹脂基材は、透明であることが好ましい。光線透過率が、40%以上が好ましく、60%以上がさらに好ましい。熱可塑性樹脂基材の厚さは、特に限定されないが2~1000μmが好ましい。

【0021】本発明における水溶性高分子とは、常温で水に完全に溶解もしくは微分散可能な高分子のことであり、例えば、ポリビニルアルコール系重合体またはその誘導体、カルボチシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース誘導体、酸化でんぷん、エーテル化でんぷん、デキストリンなどのでんぷん類、ポリビニルピロリドン、スルホイソフタル酸等の極性基を含有する共重合ポリエステル、ポリヒドロキシエチルメタクリレートまたはその共重合体などのビニル系重合体、アクリル系高分子、ウレタン系高分子、エーテル系高分子あるいはこれらの各種重合体のカルボキシル基、アミノ基、メチロール基など官能基変性重合体などが挙げられる。好ましくはポリビニルアルコール系重合体またはその誘導体であり、特に好ましくはけん化度80モル%以上のポリビニルアルコール、ビニルアルコール単位が60モル%以上の共重合ポリビニルアルコールである。ポリビニルアルコール系重合体またはその誘導体の重合度は、1500以下が好ましく、1200以下がさらに好ましく、1000以下が特に好ましい。

【0022】本発明における無機板状粒子とは極薄の単位結晶層が重なって一つの板状粒子を形成している無機粒子のことであり、溶媒に膨潤・へき開するものが好ましい。これらの中でも特に溶媒への膨潤性を持つ粘土化合物が好ましく用いられる。本発明における溶媒への膨潤性を持つ粘土化合物とは極薄の単位結晶層間に水を配位、吸収・膨潤する性質を持つ粘土化合物であり、一般には $Si^{4+}$ が $O^{2-}$ に対して配位し4面体構造を構成する層と、 $Al^{3+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Li^{+}$ 等が $O^{2-}$ および $OH^{-}$ に対して配位し8面体構造を構成する層とが、1対1あるいは2対1で結合し積み重なって層状構造を構成しており、天然のものであっても合成されたものでもよい。代表的なものとしては、モンモリロナイト、バイデライト、サポナイト、ヘクトライト、カオリナイト、ハロイサイト、パーミキュライト、ディッカイト、ナクライト、アンチゴライト、パイロフィライト、マーガライト、タルク、テトラシリリクマイカ、白雲母、金雲母、緑泥石等が挙げられる。特にスメクタイト群と呼ばれているモンモリロナイト、バイデライト、ヘクトライトやサポナイトが好ましく用いられる。無機板状粒子の粒子径は特に限定されないが、50nm以上が好ましく、100nm以上がより好ましい。

【0023】さらに、本発明では塗膜中に架橋剤を含んでいてもよい。混合比は塗膜構成成分に対して0.01~10重量%、好ましくは0.05~8重量%である。用いられる架橋剤としては、水溶性高分子と反応性を有するものであればとくに限定されないが、エポキシ系架橋剤、イソシアネート系架橋剤、メラミン系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤、シランカップリング剤などが使用される。

【0024】本発明においてはガスバリア性の観点から、無機板状粒子/水溶性または水分散性ポリマーの混合比率は、重量比で1/99~70/30の範囲内が好ましく、5/95~60/40の範囲内がより好ましい。

【0025】本発明における該塗膜の厚さは特に限定されないが、ガスバリアフィルムの観点から、0.1~5μmが好ましく、0.2~3μmがより好ましい。

【0026】また本発明は無機板状粒子及び水溶性高分子を主たる構成成分を塗膜とするフィルムであり、主たる構成成分とは塗膜構成成分に対して無機板状粒子及び水溶性高分子が70重量%以上であることを示す。ガスバリア性及び透明性を損なわない範囲内であれば各種の添加剤を30重量%以下含まれていてもよい。該各種の添加剤としては、酸化防止剤、耐候剤、熱安定剤、滑剤、結晶核剤、紫外線吸収剤、着色剤等である。また、透明性及びガスバリア性を損なわない程度であれば、無機または有機の粒子が20重量%以下含まれていてもよい。例えば、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化珪素、フッ化カルシウム、フッ化リチウム、アルミナ、硫酸バリウム、ジルコニア、リン酸カルシウム、架橋ポリスチレン系粒子などである。

【0027】さらに、該塗膜を形成させる上で板状粒子-ポリマー間、ポリマー間または板状粒子間等の相互作用を高めるために、2価以上の金属塩、触媒成分などを添加してもよい。カルシウム、マグネシウム、アルミニウム元素などを有する酢酸塩、硫酸塩、または硝酸塩などを用いると耐湿性が向上するので望ましい。その量としては、塗膜に対して1~10000ppm程度である。

【0028】本発明において、該塗膜上に金属及び/または金属酸化物からなる層を設けてもよい。

【0029】また、必要に応じて、熱可塑性樹脂基材と塗膜との間に公知のアンカー剤によるアンカー層を設けてもよい。アンカー層の厚さは特に限定されないが、生産性の観点から、0.1~1μmが好ましい。

【0030】次に、本発明のガスバリアフィルムの代表的製造方法について述べるが、下記に限定されるものではない。まず、基材フィルムを公知の方法で製膜する。例えばポリプロピレンの場合は、原料となる樹脂を準備し滑剤等の各種添加剤と共に押出機に供給し、230~280℃の温度で熔融し濾過フィルターを経た後、スリット状口金から押し出す。これを金属ドラムに巻き付け

でシート状に冷却固化せしめ、未延伸フィルムとする。この場合冷却用金属ドラムの温度は30～70℃としフィルムを結晶化させるのが好ましい。この未延伸フィルムを二軸延伸し、二軸配向せしめる。延伸方法は、逐次二軸延伸法、又は同時二軸延伸法を用いることができ、特に防湿性の点で逐次二軸延伸法が好ましい。逐次二軸延伸法としては、まず未延伸フィルムを115～145℃の温度に加熱し、長手方向に4～7倍延伸し冷却後、

テンター式延伸機内に導き140～165℃の温度に加熱し幅方向に5～10倍に延伸した後、155～170℃の温度で弛緩熱処理した後冷却することで得られる。  
【0031】熱可塑性樹脂基材上に塗膜を形成する方法は特に限定されず、押し出しラミネート法、メルトコーティング法を用いてもよいが、高速で薄膜コートすることが可能である点で、塗膜の構成成分を各種溶媒に分散させた分散溶液をグラビアコート、リバースコート、スプレーコート、キスコート、コンマコート、ダイコート、ナイフコート、エアナイフコートあるいはメタリングバーコートするのが好適である。熱可塑性樹脂基材は塗布前に公知の接着促進処理、例えば空气中、窒素ガス中、窒素/炭酸ガスの混合ガス、その他の雰囲気下でのコロナ放電処理、減圧下でのプラズマ処理、火炎処理、紫外線処理等を施していてもよい。もちろん、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエチレンイミンなどの公知のアンカー処理剤を用いてアンカー処理を施しておいてもよい。

【0032】塗膜の乾燥方法は特に限定されず、熱ロール接触法、熱媒（空気、オイル等）接触法、赤外線加熱法、マイクロ波加熱法等が利用できる。塗膜の乾燥は、ガスバリア性の観点から、60℃～160℃の範囲内で行われることが好ましく、乾燥の時間としては1～60秒、好ましくは3～30秒である。

【0033】塗膜の構成成分を含んだ塗剤は、溶媒に無機板状粒子が均一に分散もしくは膨潤しかつ水溶性高分子が均一に溶解もしくは分散した溶液が好ましい。溶媒としては、水または水/低級アルコール混合溶液が用いられる。水/低級アルコール混合溶液を用いると乾燥を短時間で行うことが可能になる。低級アルコールとは炭素数1～3の直鎖または分岐鎖の脂肪族基を有するアルコール性化合物のことであり、例えばメタノール、エタノール、*n*-またはイソプロパノールが好ましく用いられる。また、水/低級アルコールの混合比率は重量比で100/0～20/80が好ましく、99/1～50/50がさらに好ましい。混合比率が20/80より小さいと塗膜構成成分の溶媒中での分散性が悪化する。

【0034】また、フィルムへの塗布性を付与するために、分散溶液の安定性が維持される範囲内であれば、混合溶媒中に第3成分として他の水溶性有機化合物が含まれていてもよい。上記水溶性有機化合物としては例えば、メタノール、エタノール、*n*-またはイソプロパ

ノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、*n*-ブチルセルソルブ等のグリコール誘導体、グリセリン、ワックス類等の多価アルコール類、ジオキサン等のエーテル類、酢酸エチル等のエステル類、メチルエチルケトン等のケトン類が挙げられる。また、分散溶液のpHは溶液の安定性の面から2～11が好ましい。

【0035】該塗剤の調整方法は特に限定されないが、板状粒子を溶媒に均一に分散させた後に水溶性または水分散性ポリマーを溶媒に均一に溶解させた溶液と混合する方法等が有効に用いられるが、塗剤中で水溶性または水分散性ポリマーと板状粒子が極めて均一に分散していることが好ましい。

【0036】特に無機板状粒子は、分散液中で二次凝集している可能性があるために、板状粒子を溶媒に分散させた後に、せん断力、ずり応力のかかるホモミキサー、ジェットアジター、ボールミル、ニーダー、サンドミル、3本ロール等の装置を用いて機械的な強制分散処理を行う方法が好ましく用いられる。例えば、板状粒子を数重量%の濃度で水に均一に分散させた後にホモミキサー等を用いて分散処理を行い、数重量%濃度に水に均一に分散させたポリマー水溶液と混合した後に再度分散処理を行い、低級アルコール及び水を加えて濃度を調整する方法等が好ましく用いられる。さらに、この塗剤に架橋剤、粒子等を含有させてもよい。

【0037】〔特性の評価方法〕本発明にて用いた特性の評価方法は以下の通りである。

#### （1）低湿度下のガスバリア性

ASTM D-3985に準じて酸素透過率測定装置（モダンコントロール社製、OX-TRAN2/20）を用いて酸素透過率を測定した。測定条件は温度23℃、相対湿度0%RHである。

#### 【0038】（2）高湿度下のガスバリア性

上述の方法で、酸素透過率を測定した。測定条件は温度23℃、相対湿度85%RHである。

#### 【0039】（3）透明性

JIS-K-6714-58に準じて、SEPH-2系濁度計（日本精密光学社製）で測定した、ヘイズを用いた。透明性が8%以下を◎、12%以下を○、20%以下を△、それ以上を×とした。

#### 【0040】（4）塗膜厚さ

透過型電子顕微鏡（日立製作所社製、H-600型）を用いて、加速電圧100kVでフィルム断面を超薄切片法でフィルム断面を観察し、その界面をとらえ塗布厚さを求める。倍率は1万倍から10万倍が適当である。

#### 【0041】（5）表面突起個数

小坂研究所製3次元微細形状測定器（ET-30HK）を用いて測定し、（塗膜厚さ）-0.1μm以上の突起高さの個数を単位面積あたりに換算し算出した。測定条



件は下記の通りであり、20回の測定の平均値をもって値とした。

触針先端半径：2  $\mu\text{m}$

触針荷重：16 mg

測定面積：0.3  $\text{mm}^2$

カットオフ：0.25 mm

【0042】(6) 表面粗さ  $R_a$ 、最大粗さ  $R_t$

上述と同様の方法で測定し、20回の測定の前平均値をもって値とした。

【0043】

【実施例】実施例1

無機板状粒子としてモンモリロナイト（クニミネ工業社製、クニビアーG）を3重量%になるよう水／イソプロピルアルコール（以下IPA）混合溶媒（重量比95／5）に分散させた（A液）。水溶性高分子としてけん化度98モル%、重合度500のポリビニルアルコール（以下PVAと略す）を3重量%になるよう水／IPA混合溶媒（重量比95／5）に分散させた（B液）。A液とB液を重量比で50／50に混合し、固形分濃度3重量%の塗剤を調製した。熱可塑性樹脂基材としてコロナ放電処理（炭酸ガス／窒素混合ガス（体積比83：17）中、処理強度＝60 W・min／ $\text{m}^2$ ）した厚さ20  $\mu\text{m}$ の2軸延伸ポリプロピレンフィルム（表面特性は表1に示す）を用い、その処理面に該塗剤をリバースコーター（塗工速度20 m／分）にて塗布後、熱風乾燥式ドライヤー内に導き低張力下で120℃、10秒間乾燥し、フィルムを巻取った。得られたフィルムの塗布厚さは、0.6  $\mu\text{m}$ であった。熱可塑性樹脂基材及び得られたフィルムの特性を表1に示す。低湿度下、高湿度下のガスバリア性、透明性に特に優れるフィルムが得られた。

【0044】実施例2

熱可塑性樹脂基材として、コロナ放電処理（炭酸ガス／窒素混合ガス（体積比83：17）中、処理強度＝60 W・min／ $\text{m}^2$ ）した厚さ20  $\mu\text{m}$ の2軸延伸ポリプロピレンフィルム（表面特性は表1に示す）を用い、塗膜厚さを0.5  $\mu\text{m}$ にしたこと以外は実施例1と同様にしてフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表1に示す。低湿度下、高湿度下のガスバリア性、透明性に優れるフィルムが得られた。

【0045】実施例3

熱可塑性樹脂基材として、コロナ放電処理（大気中、処理強度＝60 W・min／ $\text{m}^2$ ）した厚さ20  $\mu\text{m}$ の2軸延伸ポリプロピレンフィルム（表面特性は表1に示す）を用い、塗膜厚さを0.5  $\mu\text{m}$ にしたこと以外は実施例1と同様にしてフィルムを得た。得られたフィルム

の特性を表1に示す。低湿度下、高湿度下のガスバリア性、透明性に優れるフィルムが得られた。

【0046】実施例4

熱可塑性樹脂基材として、厚さ12  $\mu\text{m}$ の2軸延伸ポリエステルフィルム（表面特性は表1に示す）を用い、塗膜厚さを0.4  $\mu\text{m}$ にしたこと以外は実施例1と同様にしてフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表1に示す。低湿度下、高湿度下のガスバリア性、透明性に優れるフィルムが得られた。

10 【0047】実施例5

ポリウレタン系アンカー剤（武田薬品社製、タケラック）を0.2  $\mu\text{m}$ コーティングした表面に塗工し、塗膜厚さを0.5  $\mu\text{m}$ にしたこと以外は実施例1と同様にして、サンプルを得た。低湿度下、高湿度下のガスバリア性、透明性に特に優れるフィルムが得られた。

【0048】実施例6

熱可塑性樹脂基材として、コロナ放電処理（大気中、処理強度＝60 W・min／ $\text{m}^2$ ）した厚さ20  $\mu\text{m}$ の2軸延伸ポリプロピレンフィルム（表面特性は表1に示す）を用い、塗膜厚さを0.5  $\mu\text{m}$ にしたこと以外は実施例1と同様にしてフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表1に示す。低湿度下のガスバリア性、透明性に優れるフィルムが得られた。

【0049】比較例1

板状粒子を用いず、塗膜厚さを0.5  $\mu\text{m}$ にしたこと以外は実施例1と同様にしてフィルムを得た。表1から明らかに得られたフィルムはガスバリア性、透明性が劣っていることがわかった。

【0050】比較例2

30 熱可塑性樹脂基材として、コロナ放電処理（大気中、処理強度＝60 W・min／ $\text{m}^2$ ）した厚さ17  $\mu\text{m}$ の2軸延伸ポリプロピレンフィルム（表面特性は表1に示す）を用いたこと以外は実施例1と同様にして塗工したが、塗剤のはじきが多く塗膜を形成できなかった。

【0051】比較例3

熱可塑性樹脂基材として、コロナ放電処理（炭酸ガス／窒素混合ガス（体積比83：17）中、処理強度＝60 W・min／ $\text{m}^2$ ）した厚さ20  $\mu\text{m}$ の2軸延伸ポリプロピレンフィルム（表面特性は表1に示す）を用い、塗膜厚さを0.5  $\mu\text{m}$ にしたこと以外は実施例1と同様にして塗工したが、塗剤のはじきがおこり塗膜の膜抜けが多数発生した。表1から明らかに得られたフィルムは低湿度下のガスバリア性、透明性に劣り、高湿度下のガスバリア性が大きく劣っていることがわかった。

【0052】

【表1】



	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
塗膜厚さd ( $\mu\text{m}$ )	0.6	0.5	0.5	0.4	0.5	0.5
Hc ( $\mu\text{m}$ )	0.5	0.4	0.4	0.3	0.4	0.4
突起個数 (個/ $\text{mm}^2$ )	10	200	910	1	410	1800
Ra ( $\mu\text{m}$ )	0.03	0.03	0.04	0.01	0.04	0.05
Rt ( $\mu\text{m}$ )	0.3	0.9	1.5	0.15	1.5	1.8
低湿度のガスバリア性 ( $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa}$ )	6	8	9	12	8	19
高湿度のガスバリア性 ( $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa}$ )	96	120	135	260	110	510
透明性	◎	◎	○	○	◎	○

【0053】

\* \* 【表2】

	比較例1	比較例2	比較例3
塗膜厚さd ( $\mu\text{m}$ )	0.5	0.5	0.5
Hc ( $\mu\text{m}$ )	0.4	0.4	0.4
突起個数 (個/ $\text{mm}^2$ )	10	4000	2200
Ra ( $\mu\text{m}$ )	0.03	0.2	0.05
Rt ( $\mu\text{m}$ )	0.3	4	1.8
低湿度のガスバリア性 ( $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa}$ )	5	$\geq 5000$	30
高湿度のガスバリア性 ( $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa}$ )	1300	$\geq 5000$	1150
透明性	◎	—	△

【0054】

※バリア性と透明性にも優れることから信頼性の高い包装材料として使用することができる。

【発明の効果】本発明で得られたフィルムは、低湿度下のガスバリア性に優れるだけでなく、高湿度下でのガス※

フロントページの続き

(72)発明者 永井 逸夫  
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

Fターム(参考) 4F006 AA12 AB20 AB76 BA05 DA04  
EA03 EA05  
4F071 AA02 AA20 AA29 AB30 AF07  
AH04 BA06 BA07 BB02 BC01  
BC02 BC14 BC16  
4F100 AA00B AC04B AK01A AK01B  
AK07A AK21B BA02 CC00B  
DD01A DE02B EJ38A EJ55A  
GB15 GB23 JB09B JB16A  
JD02 JD03 JN01  
4J002 AB011 AB041 AB051 BE021  
BG071 BJ001 CF141 CH021  
CK021 DJ006 DJ036 DJ056  
FA016 FD206 GF00 GG02  
GH00